Ueber die Umsetzung von Aroxyl- und Alkoxyl-phosphordichloriden mit Brenzcatechin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

HANS WALBRECHT
aus Fronhausen (Lahn)

MARBURG 1930
BUCHDRUCKEREI BAUER

Als Dissertation angenommen am 26. 2. 1930.
Berichterstatter: Herr Prof. Dr. H. Meerwein.
Tag der mündlichen Prüfung: 26. Februar 1930.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem Vater und dem
Andenken meiner Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547922_0025

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildeten eigenartige Beobachtungen an einem Ester der phosphorigen Säure, den Walter Broeker[1]) in seiner Inaugural-Dissertation beschrieben hat. Der genannte Autor hatte Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin in siedendem Benzol miteinander umgesetzt, um hierdurch das als Ausgangsmaterial benötigte bisher unbekannte o-Phenylen-phenyl-phosphit zu erhalten:

$$\text{A)} \qquad C_6H_5 . O . P{<}^{Cl}_{Cl} + {}^{HO}_{HO}{>}C_6H_4 = C_6H_5 . O . P{<}^{O}_{O}{>}C_6H_4 + 2\,HCl$$

Nach 1 bis $1^1/_2$ stündiger Versuchsdauer schied sich aus dem Reaktionsgemisch beim Erkalten in reichlicher Menge eine schön kristallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 117° aus, die auf Grund der analytischen Befunde das gesuchte o-Phenylen-phenyl-phosphit darstellte. Von diesem Reaktionsprodukt macht nun Broeker die höchst merkwürdige Mitteilung: „Einmal flüssig, wird es nicht wieder fest". Die Verflüssigung erfolgte durch Vakuum-Destillation, was in der genannten Inaugural-Dissertation nicht eindeutig zum Ausdruck kommt; dagegen ist aus ihr zu ersehen (Fußnote 71a), daß auf Grund von Analysen und von Molekulargewichtsbestimmungen die kristallisierte Verbindung und das aus ihr erhaltene Destillat als verschiedene Formen des o-Phenylen-phenyl-phosphits betrachtet werden.

Das o-Phenylen-phenyl-phosphit kann nach W. Broeker[2]) auch aus Diphenoxyl-phosphormonochlorid und Brenzcatechin

---

1) Marburg 1927: „Über aromatische Abkömmlinge der hypothetischen ‚Orthophosphorsäure' $P(OH)_5$", S. 16 f. und S. 41 f.

2) a. a. O.

erhalten werden, wobei der Autor folgenden Reaktionsverlauf annimmt:

B) a) $$\begin{matrix}(C_6H_5O)_2 : P . Cl \\ (C_6H_5O)_2 : P . Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HO \\ HO\end{matrix}\!\!>C_6H_4 = \begin{matrix}(C_6H_5O)_2 : P . O \\ (C_6H_5O)_2 : P . O\end{matrix}\!\!>C_6H_4 + 2\,HCl$$

b) $$\begin{matrix}C_6H_5 . O \\ C_6H_5 . O \\ (C_6H_5O)_2 : P—O\end{matrix}\!\!>P—O>C_6H_4 = C_6H_5OP<\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}>C_6H_4 + (C_6H_5O)_3\,P$$

Aus dem bei dieser Umsetzung entstandenen Produkt isolierte der genannte Autor durch fraktionierte Vakuum-Destillation einen Körper, den er auf Grund seines Phosphorgehaltes als o-Phenylen-phenyl-phosphit ansieht. Er macht von ihm die Angabe, daß er „lange Zeit flüssig blieb und schließlich eine geringe Menge von Kristallen abschied".

W. Broeker hat diese Beobachtungen, die abseits vom Thema seiner Dissertation lagen, in diese nur anhangweise aufgenommen und ist ihnen zunächst nicht weiter nachgegangen. Dies geschah erst, als er nach erfolgter Promotion seine durch L. Anschütz veranlaßten Versuche unter dessen Leitung erneut aufnahm; die hierbei erzielten Ergebnisse sind nicht veröffentlicht worden, doch hat sie der Autor in einer Niederschrift festgelegt, die auszugsweise im folgenden wiedergegeben werden soll.

Wie aus den kurzen Angaben der Dissertation von W. Broeker hervorgeht, bestand Ursache zu der Annahme, daß das o-Phenylen-phenyl-phosphit in zwei isomeren Formen, einer festen und einer flüssigen, vorkommt. In seinen späteren Versuchen war der Verfasser auf Veranlassung von L. Anschütz bemüht, diese Vermutung auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen. Zunächst wurde daher mit aller Bestimmtheit festgestellt, daß es sich bei dem flüssigen Produkt nicht etwa um einen metastabilen Zustand des kristallisierten Körpers handelte. Dies ergab sich daraus, daß erstere Substanz beim Abkühlen auf tiefe Temperatur zu langfaserigen Kristallaggregaten erstarrte, die wieder schmolzen, bevor sie Zimmertemperatur angenommen hatten. Hierauf wurden beide Pro-

dukte nochmals elementaranalytisch untersucht, wobei sich Werte ergaben, aus denen nur auf das Vorliegen zweier isomerer Formen des o-Phenylen-phenyl-phosphit geschlossen werden konnte. Ferner wurde festgestellt, daß die Mutterlauge, aus der sich die kristallisierte Verbindung abgeschieden hatte, bei der Destillation unter vermindertem Druck reichliche Mengen der flüssigen Substanz liefert. Auch ist bemerkenswert, daß bei Verlängerung der Versuchsdauer die Ausbeute an kristallisiertem Produkt immer mehr abnimmt.

Bekanntlich können sich nun die Derivate der phosphorigen Säure sowohl von der symmetrischen wie auch von der asymmetrischen Formel dieser Verbindung ableiten. Es lag daher nahe, anzunehmen, daß die Verschiedenheit der beiden Substanzen struktureller Natur sei, und daß mithin ihnen folgende Formeln (I u. II) zukommen müßten:

I. $C_6H_5 . O . P<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4$ II. $C_6H_5 . P(:O)<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4.$

Um zu prüfen, ob diese Annahme zutreffend sei, baute W. Broeker die der letzteren Formel entsprechende Verbindung in folgender eindeutigen Weise auf:

C) a) $C_6H_5 . H + Cl . PCl_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_5 . P . Cl_2$ [3]) $+ HCl$

b) $C_6H_5 . PCl_2 + Cl_2 = C_6H_5 . PCl_4$

c) $C_6H_5 . PCl_4 + SO_2 = C_6H_5 . P(:O)Cl_2 + SOCl_2$

d) $C_6H_5 . P(:O)Cl_2 + (HO)_2C_6H_4 = C_6H_5 . P(:O)<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4 + 2\,HCl$

Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung ist schön kristallisiert und unterscheidet sich von den in Rede stehenden beiden Substanzen in ihrem Schmelzpunkt (F. P. 125°), sowie durch ihre Unempfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit.

Ergänzt wurden diese Versuche durch Anlagerung von Schwefel an die letztgenannten beiden Verbindungen.

3) Darstellung nach Michaelis, A **293**, 198 (1896).

Diese kann sich offenbar nur im Sinne folgender Gleichung vollziehen:

D. $C_6H_5 . O . P<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4 + S = C_6H_5 . O . P(:S)<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4$

Ein Abkömmling der asymmetrischen Phosphorigsäure vermag sich hingegen nicht mit Schwefel zu verbinden, da sein fünfwertiges Phosphoratom additionsunfähig ist. Nach den Angaben von W. Broeker lagerten nun sowohl der bei 117° schmelzende Körper wie auch die flüssige Substanz bei höherer Temperatur Schwefel an. Aus den so erhaltenen Reaktionsgemischen ließen sich zwei kristallisierte Verbindungen isolieren, die übereinstimmend bei 70° schmolzen. Das aus der flüssigen Substanz dargestellte Anlagerungsprodukt lieferte bei der Elementaranalyse Werte für Schwefel und Phosphor, auf Grund deren es als das erwartete o-Phenylen-phenylthiophosphat anzusprechen war.

Endlich hat der Verfasser das o-Phenylen-phenyl-phosphit auf einem anderen Wege, nämlich aus Brenzcatechylphosphormonochlorid[4]) und Phenol aufgebaut:

E. $C_6H_4<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>P . Cl + HOC_6H_5 = C_6H_4<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>P . O . C_6H_5 + HCl$

Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt war ein flüssiger Körper, der sich im Vakuum destillieren ließ. Bei höherer Temperatur addierte er Schwefel. Die dabei erhaltene Verbindung vom Schmelzpunkt 69° war mit den früher erhaltenen Schwefelanlagerungsprodukten identisch.

Die geschilderten Beobachtungen sprachen in ihrer Gesamtheit dafür, daß das o-Phenylen-phenyl-phosphit in zwei strukturidentischen, aber dennoch verschiedenen Formen auftreten kann. Derartige Erscheinungen kommen im Gebiet der organischen Chemie bekanntlich häufiger vor und finden auf Grund allgemein angenommener räumlicher Anschauungen eine einleuchtende Erklärung. In unserem Fall, bei dem o-Phenylen-phenyl-phosphit also, vermögen dagegen alle

4) Darstellung nach L. Anschütz u. W. Broeker, B **61**, 1265, 1267 (1928).

bisher bewährten Vorstellungen das Auftreten zweier isomerer Formen dieser Verbindung nicht verständlich zu machen.

Auf Veranlassung von Herrn Privatdozent Dr. L. Anschütz unternahm ich es daher, die Versuche von Herrn Dr. Broeker fortzusetzen, um eine Erklärung für die soeben dargelegten merkwürdigen Beobachtungen zu finden.

Um hierbei zum Ziel zu gelangen, erschien es mir vor allem erforderlich, die Erscheinung auf breiterer Grundlage zu studieren. Schon mein Vorgänger hatte das zu den beschriebenen Versuchen verwendete Phenoxyl-phophordichlorid durch o-Kresyl-phosphordichlorid ersetzt, das erstmalig von W. Strecker und Charlotte Großmann[5]) dargestellt worden ist. W. Broeker erhielt bei der Reaktion zwischen o-Kresyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin eine kristallisierte Substanz, die bei 108° schmolz. Hier setzten nun meine Versuche ein, durch die ich zeigen konnte, daß sich bei Umsetzung von o-, m- und p-Kresyl-phosphordichlorid mit Brenzcatechin ebenfalls stets je zwei Produkte bildeten: ein festes und ein flüssiges.

Diese Substanzpaare lieferten bei der elementar-analytischen Untersuchung Werte, die mit der Annahme in Einklang standen, daß sich bei diesen Reaktionen in der Tat isomere Ester der Phosphorigsäure bilden. In zwei wesentlichen Punkten jedoch wichen meine Beobachtungen von denjenigen W. Broekers ab:

1. Es gelang mir niemals durch Destillation der festen Produkte die zugehörigen flüssigen Substanzen zu erhalten,
2. erwies sich eine Anlagerung von Schwefel an den festen Körper als unausführbar.

Nun bestand noch eine bisher nicht erwähnte Möglichkeit zur Erklärung der merkwürdigen, hier erörterten Beobachtung, nämlich die, daß Isomerieerscheinungen durch das Auftreten polymorpher Formen der untersuchten Phosphorigsäureester vorgetäuscht wurden. Diese Frage hat Herr Prof. Dr. Schaum

5) B. **49**, 63 (1916).

in Gießen durch Impfversuche an den Schmelzen des Substanzpaares der p-Kresol-Reihe unter Zuhilfenahme des Polarisationsmikroskops entschieden. Diese Versuche, für deren Ausführung ich Herrn Prof. Dr. Schaum auch an dieser Stelle ergebenst danken möchte, zeigten mit aller Bestimmtheit, daß die Schmelzen des untersuchten Substanzpaares verschieden waren.

Um diese Feststellung auch noch auf andere Weise zu bestätigen, beabsichtigte ich, die molekulare Refraktion und Dispersion der Schmelzen möglichst mehrerer Substanzpaare zu bestimmen. Zur Ausführung dieses Planes waren jedoch die bisher untersuchten Verbindungen ungeeignet, da die Schmelzpunkte der kristallisierten Ester ausnahmslos über 100° lagen. Aus diesem Grunde wandte ich mich der Umsetzung von Alkoxyl-phosphor-dichloriden und Brenzcatechin zu, da anzunehmen war, daß die kristallisierten Ester der aliphatischen Reihe wesentlich tiefer schmelzen würden als die bisher dargestellten Substanzen. Auch war es wünschenswert festzustellen, ob die bei Aryl-o-phenylen-phosphiten beobachteten Erscheinungen auch bei Alkyl-o-phenylen-phosphiten auftreten würden. Dies war nun in der Tat der Fall. Aus Methoxyl-, Aethoxyl-, n-Propoxyl- und n-Butoxyl-phosphordichlorid wurde bei der Umsetzung mit Brenzcatechin wiederum je ein Substanzpaar erhalten: ein kristallisierter und ein flüssiger Körper. Auffallenderweise zeigten jedoch die kristallisierten Ester Schmelzpunkte, die über 100° und zudem nur unwesentlich von einander entfernt lagen. Sie zeigten eine Schmelzpunktsdifferenz von nur 5°; der aus dem Methoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin gewonnene, in langen weißen Nadeln kristallisierende Körper hatte den Schmelzpunkt 112°–114°, die aus den drei nächsten Homologen gewonnenen Körper zeigten die Schmelzpunkte 113°–115° (C_2H_5), 112°–113° (n-C_3H_7) und 116°–117° (n-C_4H_9). Außerdem ergaben die Analysen dieser Substanzen Werte, die keineswegs auf die angenommene Konstitution von Alkyl-o-Phenylen-phosphiten stimmten, vielmehr lagen

die gefundenen Prozentzahlen für die erwähnten vier kristallisierten Ester dicht beieinander und wiesen auf die Bruttoformel $C_{12}H_9O_4P$ hin. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung haben nun L. Anschütz und W. Broeker[6]) kürzlich beschrieben. Es ist das bei 112° – 113° schmelzende o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit. Schon die Lage des Schmelzpunktes legte die Vermutung nahe, daß alle kristallisierten Ester, die bisher besprochen worden sind, lediglich o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit darstellen. Diese Annahme hat sich in der Tat als zutreffend erwiesen, denn bei der hydrolytischen Spaltung der festen Ester läßt sich durch Zugabe von Bromwasser kein Phenol bezw. Kresol nachweisen. Auch ergibt sich die Identität u. a. aus einem Vergleich von Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen. L. Anschütz und W. Broeker haben die freie OH-Gruppe des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits durch Acetylierung nachgewiesen; ich habe ihre Anwesenheit durch Methylierung mit Diazomethan sicher gestellt. Während der flüssige Ester das Aethyl-o-phenylen-phosphit nicht im geringsten mit Diazomethan reagiert, wirkt auf den festen kristallisierten Ester Diazomethan unter Stickstoffentwicklung sehr lebhaft ein. Bei der Einwirkung von Brenzcatechin auf Aroxyl- und Alkoxylphosphordichlorid entsteht neben den zu erwartenden (flüssigen) Phosphorigsäureestern also stets das (kristallisierte) o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit, dessen Bildung durch einen Umesterungsvorgang zu erklären ist.

Hiermit war der Frage nach dem Auftreten einer neuartigen Isomerie bei Phosphorigsäureestern der Boden entzogen. Festzustellen blieb lediglich, auf welche Weise sich die mit dieser neuen Auffassung unvereinbaren Beobachtungen von W. Broeker erklären ließen.

Bei Beurteilung der Beobachtungen von W. Broeker ist zu berücksichtigen, daß die Bearbeitung der Phosphorigsäureester außergewöhnliche Schwierigkeiten bietet, da diese Verbindungen gegen Luftfeuchtigkeit in hohem Maße empfind-

6) B. **61**, 1264 (1928).

lich sind. Hierzu traten gelegentlich noch andere ungünstige Umstände, welche die Erkenntnis des wahren Sachverhaltes erschwerten. Hierher gehört z. B. die Eigenschaft des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits, den zu seiner Reinigung als Waschmittel erforderlichen Petroläther äußert zäh festzuhalten. Auf eine Verunreinigung durch dieses Lösungsmittel ist es zurückzuführen, daß die elementaranalytisch gefundenen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff sowohl meinem Vorgänger in der Reihe des Phenols wie auch später mir in der Reihe des o- und p-Kresols das Vorliegen von festen Phenyl- bezw. Tolyl-o-phenylen-phosphiten vortäuschten, während o-Oxyphenyl-o-phenylenphosphit vorhanden war. Für die beim o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit von W. Broeker[7]) gefundenen, um etwa 1 % zu hohen Phosphorwerte kann ich keine Erklärung geben.

Für mich lagen die Verhältnisse in der Kresolreihe insofern besonders ungünstig, als der Phosphorgehalt der Tolyl-o-phenylen-phosphite (12,6 %) nahezu mit demjenigen des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits (12,5 %) übereinstimmt. Dagegen weicht der Phosphorgehalt der untersuchten Alkyl-o-phenylen-phosphite von diesem Wert erheblich ab. Dies führte denn auch zur Erkenntnis des wahren Sachverhalts.

Auch die Beobachtungen W. Broekers, wonach das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit bei der Vakuumdestillation in eine nicht wieder erstarrende Flüssigkeit übergeht, glaube ich erklären zu können. Auch bei mir zeigte das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit immer ein ähnliches Verhalten, wenn es nicht von der Mutterlauge sorgfältig gereinigt, sowie durch äußerste Vorsicht vor dem Zutritt auch der geringsten Spuren von Luftfeuchtigkeit geschützt war. Endlich treten bei der Destillation unter vermindertem Druck bei der genannten Verbindung, ganz besonders bei zu energischem Erhitzen, leicht geringfügige Zersetzungserscheinungen auf. Ich glaube daher nicht fehlzugehen, wenn ich annehme, daß die nicht wieder erstarrenden Destillate des genannten Autors o-Oxyphenyl-

7) Inaug.-Diss. Marburg 1927, S. 42, Analysen I, III, IV, V.

o-phenylen-phosphit darstellten, dessen Schmelzpunkt (117°) durch Verunreinigungen herabgesetzt war.

In ähnlicher Weise findet auch die Angabe W. Broekers ihre Erklärung, daß der kristallisierte, inzwischen als o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit erkannte Körper ebenso wie das flüssige Phenyl-o-phenylen-phosphit Schwefel unter Bildung eines bei 70° schmelzenden Additionsproduktes anlagert. Das von meinem Vorgänger verwendete o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit war ein Rohprodukt und hat demnach unzweifelhaft genügende Mengen von Phenyl-o-phenylen-phosphit enthalten, um die für diese letztere Substanz kennzeichnende Schwefelverbindung, wenn auch in bescheidenerem Maße, zu liefern. Warum es nicht gelingt, an das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit Schwefel anzulagern, habe ich nicht weiter untersucht. Doch wurde der Versuch mehrfach mit dem gleichen negativen Ergebnis wiederholt.

Endlich bedarf es vielleicht noch einer Erklärung warum der Schmelzpunkt des auf verschiedenen Wegen erhaltenen o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits innerhalb überraschend weiter Grenzen schwankt[8]). Die Ursache hierfür ist vor allem in der ungewöhnlich großen Wasserempfindlichkeit dieser Verbindung zu suchen, die der Bestimmung der genauen Schmelzpunktslage von vornherein höchst hinderlich ist. Aus dem gleichem Grunde liefert auch die Elementaranalyse der Phosphorigsäureester so häufig zu hohe Wasserstoffwerte.

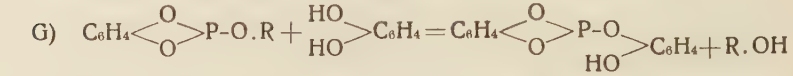
Nachdem die oben geschilderten Beobachtungen in befriedigender Weise erklärt waren, ergab sich folgendes Bild von dem Verlauf der Umsetzungen zwischen Aroxyl- bezw. Alkoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin:

Zunächst bildet sich der zu erwartende Ester im Sinne folgender Gleichung:

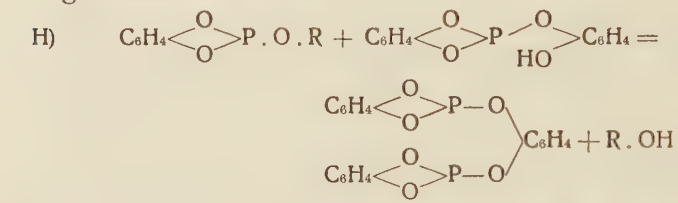
F) $$R.O.P\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}C_6H_4 = R.P.O\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_4 + 2\,HCl$$

8) Die vorstehenden Angaben liegen zwischen 112° und 117°. Man findet den Schmelzpunkt aber oft noch tiefer (bis zu etwa 106° -107° herab), wie aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit zu ersehen ist.

Bevor jedoch diese Reaktion zu Ende gelaufen ist, wird der aus ihr hervorgehende Ester zum Teil durch Brenzcatechin in o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit umgeestert:



Das der Umesterung (G) entsprechende Gleichgewicht wird unter dem Einfluß des nach Gleichung F entstehenden Chlorwasserstoffs verhältnismäßig schnell erreicht. Ein genaues Studium der Reaktion hat gezeigt, daß sich an den ersten Umesterungsvorgang ein zweiter anschließt. Der in folgender Weise verläuft:



Auf diese Weise ist es zu erklären, daß bei längerer Versuchsdauer die Ausbeute an o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit zurückgeht; dafür treten entsprechende Mengen o-Phenylenphosphit auf, das in der Tat gefaßt und durch Hochvakuumdestillation analysenrein erhalten werden konnte.

Wenn die hier entwickelte Ansicht richtig ist, so müßten folgende Nebenprodukte der Reaktion nachweisbar sein.

1. Ausgangsmaterial, $ROPCl_2$, da der Vorgang gemäß Gleichung F nicht quantitativ verläuft;
2. Die Alkohole bezw. Phenole ROH, die sich bei den Umesterungsvorgängen nach den Gleichungen G und H bilden.

In der Tat treffen beide Annahmen zu.

In allen Fällen ließ sich z. B. das Auftreten geringer Mengen $ROPCl_2$ und ROH bestimmt nachweisen. Die Ausbeute ließ allerdings bei sämtlichen Versuchen zu wünschen übrig. Die schlechten Ausbeuten an Nebenprodukten sind darauf zurückzuführen, daß der sekundär freiwerdende Alkohol mit dem überschüssigen Ausgangsmaterial reagiert unter Bildung neuer Ester, auf deren Isolierung ich verzichtet habe.

Der Nachweis der in analoger Weise gebildeten aliphatischen Alkohole bereitete anfangs Schwierigkeiten. Später erwies es sich, daß diese Verbindungen unter dem Einfluß des nach Gleichung F gebildeten Chlorwasserstoffs in die zugehörigen, leichtflüchtigen Alkylhalogenide übergehen. Bei entsprechender Versuchsanordnung konnte z. B. das bei der Verwendung von Aethoxyl-phosphordichlorid reichlich entstehende Aethyl-chlorid festgehalten und mit voller Sicherheit analytisch identifiziert werden. Um jeden Zweifel an der Richtigkeit der hier vorgetragenen Auffassung der untersuchten Vorgänge auszuschließen, habe ich noch einige Modellversuche angestellt, um die angenommenen Umesterungsprozesse für sich gesondert verlaufen zu lassen. So habe ich z. B.

$$C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}P.O.R\,^{9)} \quad \text{und} \quad {}^{HO}_{HO}{>}C_6H_4 \quad \text{(s. Gleichung G)}$$

bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Salzsäuregas aufeinander einwirken lassen. Während im ersteren Falle keine merkliche Umsetzung eintrat, fand unter dem Einfluß der Salzsäure glatte Umesterung zu o-Oxyphenyl-o-phenylenphosphit statt, wobei als Nebenprodukt Aethylchlorid gefaßt werden konnte.

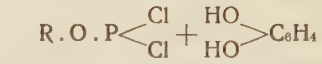
Wenn auch die hier festgestellten Umesterungsvorgänge im ersten Augenblick etwas überraschend erscheinen, so stellen sie doch keineswegs etwas grundsätzlich Neues dar.

Es ist vielmehr durchaus verständlich, daß sich zwei Alkohole in eine Säure teilen werden, wodurch sich ein Gleichgewicht zwischen den drei Reaktionsteilnehmern herausbildet. Dies Gleichgewicht wird sich sehr zugunsten eines der beiden Alkohole verschieben, wenn aus ihm der andere Alkohol auf Grund seiner Flüchtigkeit oder durch Umwandlung in ein flüchtiges Halogenid ausscheidet. Hierdurch erklärt sich in befriedigender Weise mein Befund, daß die aliphatischen Alkohole durch Brenzcatechin in weit höherem Maße verdrängt werden als die Phenole.

9) $R = C_2H_5$ und $n\text{-}C_3H_7$.

Experimenteller Teil.

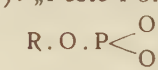
Der experimentelle Teil gliedert sich auf Grund folgenden Reaktionsschemas:



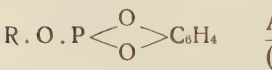
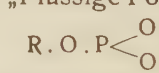
Aroxyl- oder Alkoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin

in benzolischer Lösung oder auch für sich erhitzt, liefern

I. eine kristallisierte Verbindung

o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (nach Broeker[10]): „Feste Form“ von ).

II. eine flüssige Verbindung[11])

 Aryl- oder Alkyl-o-phenylen-phosphit (nach Broeker[10]): „Flüssige Form“ von ).

Wie im theoretischen Teil dargelegt ist, wurde eine größere Anzahl von Aroxyl- und Alkoxyl-phosphordichloriden mit Brenzcatechin in Reaktion gebracht. Es wird sich empfehlen, die bei all diesen Versuchen an dem sich stets bildenden o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (I) gemachten Beobachtungen geschlossen zu besprechen. Ergab sich doch

10) Diese Angaben entnehme ich den Aufzeichnungen W. Broekers über die Versuche, welche er nach Abschluß seiner Inaug.-Dissertation ausgeführt hat und die bisher nicht veröffentlicht sind. Die Hauptergebnisse dieser späteren Arbeiten werde ich soweit hier zum Abdruck bringen, als es zum Verständnis der vorliegenden Ausführungen erforderlich ist.

11) Gegebenenfalls in der benzolischen Mutterlauge von I enthalten.

aus ihnen die Erkenntnis der wahren Natur und damit der Identität der aus allen Ansätzen erhaltenen kristallisierten Abscheidungen. Im Anschluß hieran lasse ich die Besprechung der verschiedenen bisher unbekannten Aryl- oder Alkyl-o-phenylen-phosphite (II) folgen.

Es ergibt sich unter diesen Gesichtspunkten folgende Stoffeinteilung:

I. o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit.

Nr. 1. aus Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin.
Nr. 2. aus o-Kresyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin.
Nr. 3. aus m-Kresyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin.
Nr. 4. aus p-Kresyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin.
Nr. 5. aus Methoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin.
Nr. 6. aus Aethoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin.
Nr. 7. aus n-Propoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin.
Nr. 8. aus n-Butoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin.

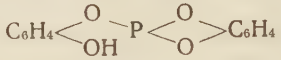
II. Aryl- und Alkyl-o-phenylen-phosphite.

Nr. 9. Phenyl-o-phenylen-phosphit.
Nr. 10. o-Tolyl-o-phenylen-phosphit.
Nr. 11. m-Tolyl-o-phenylen-phosphit.
Nr. 12. p-Tolyl-o-phenylen-phosphit.
Nr. 13. Methyl-o-phenylen-phosphit.
Nr. 14. Aethyl-o-phenylen-phosphit.
Nr. 15. n-Propyl-o-phenylen-phosphit.
Nr. 16. n-Butyl-o-phenylen-phosphit.

III. Experimentelle Aufklärung der studierten Umesterungsvorgänge.

Nr. 17. Identifizierung des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits.
Nr. 18. Methylierung des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits.
Nr. 19. Phenyl-o-phenylen-phosphit aus Brenzcatechyl-phosphormonochlorid und Phenol.
Nr. 20. Anlagerung von Schwefel an Phosphorigsäureester.
Nr. 21. Asymmetrisches Phenyl-o-phenylen-phosphit.
Nr. 22. Studium der Umesterung von Alkyl-o-phenylen-phosphiten durch Brenzcatechin.
Nr. 23. o-Phenylen-phosphit aus Aroxyl- oder Alkoxyl-phosphordichloriden und Brenzcatechin.

I. o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit.



Nr. 1. **o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit aus Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin.**

A) Angaben W. Broekers.

W. Broeker[12]) hat diesen Körper in seiner Dissertation als Phenyl-o-phenylen-phosphit beschrieben. Später (vgl. Anm. 10) hat er seine Angaben in verschiedenen Punkten ergänzt, bezw. geändert:

1. Auf Grund der von ihm angenommenen neuartigen Isomerieerscheinungen figuriert die Verbindung jetzt als die „feste Form" des (auch in einem flüssigen Isomeren existierenden) Phenyl-o-phenylen-phosphits.
2. Die für Ausführung des Versuchs zweckmäßige Erhitzungsdauer wird auf 1 bis $1^1/_2$ Stunden angegeben.
3. Die Ausbeute ist nicht „fast quantitativ", sondern beträgt 42 % der Theorie.
4. Es werden folgende analytische Belege gegeben:

0,1789 g Sbst.: 0,4090 g CO_2, 0,0589 g H_2O.[13])
0,1113 g Sbst.: 0,0543 g $Mg_2P_2O_7$.[13])
0,1654 g Sbst.: 0,0821 g $Mg_2P_2O_7$.[14])
0,0898 g Sbst.: 0,0442 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{12}H_9O_4P$. Ber.:	C: 58,0;	H: 3,7;	P: 12,5.		
$C_{12}H_9O_3P$. Ber.:	62,0;	3,9;	13,4.		
Gef.:	62,4;	3,7;	13,6;	13,8;	13,7.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

K = 5100, P = 15,13 g, I. p = 0,1549 g, $\triangle$ = 0,216°.
II. p = 0,2743 g, $\triangle$ = 0,363°

12) Inaug.-Diss. Marburg 1927, S. 16f. und S. 41 f.

13) Analysen von Herrn stud. chem. Hans Terhorst.

14) Das zu diesen Analysen verwendete Material war durch Destillation im Vakuum in nicht wieder erstarrender Form erhalten worden. Broeker glaubte, die „feste Form des Phenyl-o-phenylen-phosphits" könne durch Vakuumdestillation in das „flüssige Isomere dieses Körpers" umgewandelt werden. In diesem Sinne ist die Fußnote 71 a der Dissertation von W. Broeker zu verstehen.

Molekulargewichtsbestimmung (in Kampfer nach Rast):

$K = 40000$, $P = 0{,}1479$ g, $p = 0{,}0225$ g, $\triangle = 27°$.

$C_{12}H_9O_4P$. Ber.: M 248.

$C_{12}H_9O_3P$. Ber.: M 232.

Gef.: M 242, 255, 225.

B) Eigene Versuche über die Bildung von Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit aus Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin.

39 g Phenoxyl-phosphordichlorid[15]) versetzt man mit 35 ccm absolut trockenem Benzol und gibt zu dieser Lösung die äquimolekulare Menge (22 g) Brenzcatechin hinzu. Das Reaktionsgemisch erhitzt man dann unter peinlichem Schutz vor Luftfeuchtigkeit zwei Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Erst beim Sieden des Lösungsmittels tritt unter Auflösen des Brenzcatechins und starker Chlorwasserstoff-Entwicklung eine Reaktion ein. Das Gewicht des in Wasser aufgenommenen Salzsäuregases beträgt etwa 10,5 g gegenüber 14,6 g, die das angewandte Chlorid hätte liefern können. Nachdem kein Gas mehr entweicht, kühlt man die noch immer an der Luft stark rauchende Lösung in Eiskochsalz-Kältemischung ab. Man kann die Lösung auch über Nacht an einem kühlen Orte stehen lassen. Beim Abkühlen in Eiskochsalz-Kältemischung zeigen sich bald Kristallisationszentren von radial angeordneten nadelförmigen Kristallen, welche sich zusehends durch die ganze Lösung ausbreiten, sodaß das Reaktionsgemisch zu einem festen Kristallaggregat erstarrt. Die Kristalle nutscht man unter Schutz vor Luftfeuchtigkeit von der benzolischen Lösung ab und wäscht mit über Natrium getrocknetem Petroläther[16]) nach. Das auf der Nutsche gewaschene und getrocknete o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit bildet weiße, seidenglänzende Kristallnadeln, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen zwischen

15) Darstellung nach R. Anschütz und W. O. Emery. A. **239**, 310 (1887).

16) Zweimaliges, höchstens dreimaliges Waschen genügt, da sich sonst die Kristalle durch das oft wiederholte Oeffnen der Nutsche durch die Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche zersetzen.

104°—112° schwankte. Die Kristalle enthalten noch beträchtliche Mengen Lösungsmittel und Waschflüssigkeit. Um sie analysenrein zu erhalten, erhitzt man sie unter vermindertem Druck und unter Einschaltung eines Phosphorpentoxyd-Rohres etwa 1/4 Stunde im Paraffinbad auf 120°—130°.

Das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit zeigt sodann den Schmelzpunkt 113°—115°. Es ist löslich in Xylol und Benzol, schwer löslich in Aether und unlöslich in Petroläther. Aus Benzol umkristallisiert, mit Petroläther gewaschen und von diesem, wie oben beschrieben, befreit, erhält man es als feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 113°—114°. Das Produkt ist sehr wasserempfindlich und zersetzt sich nach meinen Beobachtungen besonders leicht, falls es noch Verunreinigungen, wenn auch nur in Spuren, enthält. Durch Luftfeuchtigkeit gehen die Kristalle allmählich in eine klebrige zusammengeballte Masse über, die auch durch Umkristallisieren und erneutes Waschen nur sehr schwer zu reinigen ist. Durch Wasser wird der Körper in kurzer Zeit verseift. In Alkali ist das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit löslich, es tritt aber sehr bald Verseifung ein, erkennbar am Auftreten einer roten Färbung, die durch Umwandlungsprodukte des Brenzcatechins hervorgerufen wird. Bei der Verseifung mit Wasser erhält man als Spaltstücke Brenzcatechin und phosphorige Säure. Auf Zusatz von Bleiacetatlösung entsteht ein weißer Niederschlag von Bleibrenzcatechinat.[17]) Die phosphorige Säure kann man mit Silbernitrat oder Merkurichlorid nachweisen. Das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit geht bei der Destillation im Sichelkolben bei einem Druck von 11 mm zwischen 150° und 155° (Badtemp.: 180°—190°) als farbloses Oel über, das noch während der Destillation zu weißen Kristallen erstarrt. Wie der Schmelzpunkt 107°—110° zeigt,

17) Beim Hinzufügen von überschüssigem Bromwasser gibt es anfangs eine ganz geringe Trübung, die bald in eine schwarze Färbung übergeht und wahrscheinlich von Oxydationsprodukten des Brenzcatechins herrührt. Unterschied von Phenyl-o-phenylen-phosphit (s. u.). Durch diesen Versuch kann man sich am einfachsten davon überzeugen, daß die auf Grund der Versuche von W. Broeker angenommene Isomerie nicht besteht (s. theoret. Teil).

tritt bei der Destillation eine ganz geringfügige Zersetzung ein. Die Ausbeute (ca. 10 g) beträgt etwa 40 % der Menge, die sich bei Umwandlung des gesamten Brenzcatechins in o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit hätte bilden können. Die Analysen ergaben folgende Werte:[18])

I. 0,1910 g Sbst.: 0,4243 g CO_2, 0,0810 g H_2O.
II. 0,1899 g Sbst.: 0,0864 g $Mg_2P_2O_7$.
III. 0,1998 g Sbst.: 0,0889 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_4P$. Ber.: C: 58,0; H: 3,7; P: 12,5.
Gef.: I. 60,6; 4,7; —
II. — — 12,7.
III. — — 12,4.
IV. 0,1873 g Sbst.: 0,4025 g CO_2; 0,0754 g H_2O.[19])
V. 0,1703 g Sbst.: 0,3645 g CO_2; 0,0640 g H_2O.
VI. 0,1662 g Sbst.: 0,3480 g CO_2; 0,0707 g H_2O.
VII. 0,3100 g Sbst.: 0,1399 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_4P$. Ber.: C: 58,0; H: 3,7; P: 12,5.
Gef.: IV. 58,6; 4,5; —
V. 58,4; 4,2; —
VI. 57,1; 4,8; —
VII. — — 12,6.
VIII. 0,1555 g Sbst.: 0,3330 g CO_2; 0,0683 g H_2O.[20])
IX. 0,0924 g Sbst.: 0,1942 g CO_2; 0,0391 g H_2O.
X. 0,2691 g Sbst.: 0,5761 g CO_2; 0,0962 g H_2O.
XI. 0,2682 g Sbst.: 0,5670 g CO_2; 0,0973 g H_2O.
$C_{12}H_9O_4P$. Ber.: C: 58,0; H: 3,7
Gef.: VIII. 58,4; 4,9
IX. 57,3; 4,7
X. 58,4; 4,0
XI. 57,7; 4,1

Bei der Darstellung von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit aus Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin ließ ich die Komponenten gewöhnlich in benzolischer Lösung aufeinander

18) Die Analysen I, II, III machte ich von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit, welches nicht im Vakuum vom Petroläther befreit war und den Schmelzpunkt 104°—107° zeigte. Auf den Gehalt an Petroläther ist der zu hohe Wert für Kohlenstoff zurückzuführen.

19) Die Analysen IV—VII stammen von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit, welches im Vakuum vom Petroläther befreit, den Schmelzpunkt 112°—115° zeigte. Infolge Anziehung von Luftfeuchtigkeit zu hohe Wasserwerte.

20) Analysen VIII—XI desselben Körpers nach erfolgter Destillation im Vakuum. F. P. 110°—113°.

einwirken, man kann aber auch ohne Lösungsmittel arbeiten. Die Reaktion verläuft analog derjenigen in Benzol. Die Einwirkung beginnt auch erst bei Wasserbadtemperatur. Hat sie einmal eingesetzt, verläuft die Umsetzung etwas stürmischer, auch ist die Ausbeute etwas besser. Das Reaktionsprodukt ist dagegen nicht so rein, es ist notwenig, daß man das so dargestellte o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit aus Benzol umkristallisiert. Man nimmt das Reaktionsgemisch zuerst mit Petroläther auf, löst so die flüssigen Nebenprodukte heraus und schützt es, wenn man es längere Zeit aufbewahren muß, auf diese Weise auch gut vor dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit. Man nutscht ab, wäscht erneut mit reinem Petroläther nach und kristallisiert die auf der Nutsche getrocknete Substanz aus Benzol um. Die umkristallisierten im Vakuum bei 120°—130° getrockneten Kristalle haben den Schmelzpunkt 110°—113°. Im ganzen ist das Arbeiten in Benzol vorzuziehen.

0,1223 g Sbst.: 0,0559 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_4P$. Ber.: P: 12,5.
Gef.: 12,7.

Nr. 2. **Darstellung von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit aus o-Kresyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin.**

Das zu diesem Versuch benötigte o-Kresyl-phosphordichlorid haben zuerst Wilhelm Strecker und Charlotte Großmann[21]) dargestellt; es siedet nach ihrer Angabe unter 13 mm Druck bei 116°. Die von mir nach der Vorschrift der genannten Autoren bereitete Verbindung zeigte den Kp_{11} 106° (Badtemp.: 140°). Aequimolekulare Mengen von o-Kresyl-phosphordichlorid (21 g) und von Brenzcatechin (11 g) wurden in absolutem Benzol (30 ccm) in der unter Nr. 1 b angegebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Das nach vierstündiger Reaktionsdauer aus dem gekühlten Ansatz abgeschiedene o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit zeigte nach dem Waschen mit Petroläther den Schmelzpunkt 106°—107°. Die Ausbeute (ca. 6 g) beträgt

21) B. **49**, 71, 83 (1916).

etwa 50% der Menge, die sich bei Umwandlung des gesamten Brenzcatechins in o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit hätte bilden können. Die letzten Spuren von Lösungsmitteln verlor das Reaktionsprodukt wiederum erst, nachdem es im evakuierten Kolben (unter Schutz durch ein Phosphorpentoxyd-Rohr) etwa eine Viertelstunde in einem Ölbad von etwa 125° verweilt hatte. Man ersieht dies aus dem folgenden Analysenwert für Kohlenstoff, der sich auf das nur zweimal mit Petroläther gewaschene Rohprodukt bezieht.

I. 0,1508 g Sbst.: 0,3462 g CO_2; 0,0582 g H_2O.
II. 0,2210 g Sbst.: 0,0961 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{12}H_9O_4P$. Ber.:	C: 58,0;	H: 3,7;	P: 12,5.
Gef.: I.	62,6;	4,3[22]);	—
II.	—	—	12,1.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

K = 5100, P = 12,37 g; I. p = 0,2037 g; = 0,317°.
II. p = 0,3783 g; = 0,581°.

$C_{12}H_9O_4P$. Ber.: M: 248.
Gef.: M: 265, 268.

Das vom Petroläther befreite o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit zeigte den Schmelzpunkt 113°—115°.

Nr. 3. **Darstellung von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit aus m-Kresyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin.**

Aequimolekulare Mengen von m-Kresyl-phosphordichlorid[23]) (9,5 g) und Brenzcatechin (5 g) wurden in absolutem Benzol (15 ccm) in der unter Nr. 1 b angegebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Hierbei reagiert die m-Verbindung wesentlich lebhafter als das o-Kresyl-phosphordichlorid (vgl. Nr. 2). Es ist ratsam, die Reaktionskomponenten nur dreiviertel Stunden aufeinander einwirken zu lassen, da bei längerer Versuchsdauer die Ausbeute an o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit zugunsten der Bildung von o-Phenylen-phosphit zurückgeht.

22) Infolge Anziehung von Luftfeuchtigkeit zu hohe Wasserstoffwerte.
23) Darstellung nach W. Broeker, J. pr. (2) **118**, 287 f. (1928).

Das vom Petroläther durch Erhitzen im Vakuum befreite Reaktionsprodukt schmolz bei 113°—114°. Die Ausbeute (1,1 g) betrug etwa 20% der Theorie.

I. 0,1321 g Sbst.: 0,0602 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,1609 g Sbst.: 0,0724 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_4P$. Ber.: P: 12,5.
Gef.: I. 12,7.
II. 12,5.

Nr. 4. o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit aus p-Kresyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin.

Aequimolekulare Mengen von p-Kresyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin wurden in trockenem Benzol nach der unter Nr. 1 b gegebenen Vorschrift umgesetzt und aufgearbeitet.

Das aus dem benzolischen Ansatz abgeschiedene o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit schmolz, mit Petroläther gewaschen und getrocknet, bei 107°—108°. Nach einviertelstündigem Erhitzen im Vakuum auf 125° schmolz die Substanz bei 117°—118° und gab bei Bestimmung des Phosphorgehalts und des Molekulargewichts folgende Werte:

I. 0,2226 g Sbst.: 0,1016 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,2154 g Sbst.: 0,0977 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_4P$. Ber.: P: 12,5.
Gef.: 12,7; 12,6.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

K = 5100, P = 16,41 g, I. p = 0,1615 g; $\triangle$ = 0,194°.
II. p = 0,3746 g; $\triangle$ = 0,446°.
III. p = 0,4566 g; $\triangle$ = 0,540°.
$C_{12}H_9O_4P$. Ber.: M: 248.
Gef.: M: 259, 261, 263.

Nr. 5. o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit aus Methoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin.

Die Alkyl-phosphorchloride unterscheiden sich von den Aryl-phosphorchloriden durch ihre größere Reaktionsfähigkeit gegenüber Brenzcatechin. Auch in benzolischer Lösung reagieren erstere nach einiger Zeit bereits bei Zimmertempe-

ratur mit Brenzcatechin, während letztere sich erst bei Wasserbadtemperatur umsetzen. Bemerkenswert ist ferner, daß sich bei Anwendung der Alkyl-phosphordichloride stets nach wenigen Minuten reichliche Mengen von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit abscheiden.

Soll die Ausbeute an o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit nicht zugunsten der Bildung von o-Phenylen-phosphit leiden, so ist die Erhitzungsdauer nicht über zwei Stunden auszudehnen.

Die Alkyl-phosphordichloride bereitete ich zunächst nach W. A. Kowalewsky[24]), welcher die alte Vorschrift von N. Menschutkin[25]) nicht unwesentlich abgeändert hat. Nach meinen Feststellungen wird die von beiden Autoren angegebene Versuchsdauer (4 – 5 Stunden) zweckmäßig wesentlich herabgesetzt. Die Ausbeute ist am besten, wenn man den Versuch unterbricht, sobald die Abscheidung gelber fester Nebenprodukte beginnt (nach etwa $1-1^1/_2$ Stunden).

Bei der Darstellung des Methoxy-phosphordichlorids (Kp 94°) trennt man diese Verbindung von unverändertem Phosphortrichlorid (Kp 76°) am besten durch Fraktionierung mit einem Destillationsaufsatz nach Hahn[26]).

Aequimolekulare Mengen Methoxy-phosphordichlorid (13,3 g) und Brenzcatechin (11 g) wurden in trockenem Benzol (30 cm) in der unter Nr. 1 vorgeschriebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Das von Lösungsmitteln im Vakuum befreite o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit schmolz bei 113°—114°. Die Ausbeute (4,5 g) betrug etwa 40% d. Th.

I. 0,2916 g Sbst.: 0,1330 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,1810 g Sbst.: 0,0813 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_4O$. Ber.: P: 12,5.
Gef.: 12,7; 12,5.

---

24) Journ. russ. chem.-phys. Ges. **29**, 217 (1897); C. **1897**, II, 333.
25) A. **139**, 343 (1866).
26) B. **43**, 419 (1910).

Nr. 6. **o-Oxyphenyl-o-phenylenphosphit aus Aethoxyphosphordichlorid und Brenzcatechin.**

Die Umsetzung erfolgt nach der unter Nr. 1 b gegebenen Vorschrift. Die Reaktion trat nach etwa einer Viertelstunde bei Zimmertemperatur ein. 14,7 g Aethoxy-phophordichlorid (Darstellung s. unter Nr. 5) und 11 g Brenzcatechin (in 30 ccm Benzol) lieferten 6 g o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (ca.50% d. Th. berechnet auf das angewandte Brenzcatechin). Das von Lösungsmitteln durch Erhitzen (125°) in Vakuum befreite o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit schmolz bei 113°—115°.

Das auf die vorstehend beschriebene Weise erhaltene o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit lieferte, als Rohprodukt analysiert, einen zu niedrigen Phosphorwert. Auch diese Bestimmung machte mich mit darauf aufmerksam, daß Lösungsmittel dem Phosphit in so hohem Grade anhaften, daß erst nach deren Beseitigung gute Analysenergebnisse erzielt werden können.

I. 0,1247 g Sbst. (Rohprodukt): 0,0505 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,1646 g Sbst. (rein): 0,0716 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_4P$. Ber.: P: 12,5.
Gef.: 11,3; 12,1.

Solange ich noch an das Auftreten neuartiger Isomerie-Erscheinungen bei Phosphorigsäureestern glaubte, schien es mir notwendig, die Möglichkeit einer Täuschung durch Isomorphie auszuschließen. Ich gedachte diese Feststellung durch Dichtebestimmungen an den geschmolzenen Substanzen zu machen. Von diesen Erwägungen ausgehend, habe ich in der Tat die Dichten der einerseits aus Aethoxy-phosphordichlorid, andererseits aus Propoxy-phosphordichlorid durch Kondensation mit Brenzcatechin erhaltenen kristallisierten Reaktionsprodukte (also zweier Präparate von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit) festgelegt. Die Dichtebestimmungen erfolgten bei der Temperatur siedenden Xylols, lieferten in beiden Fällen fast übereinstimmende Werte und trugen so zur Erkenntnis des wahren Sachverhaltes bei. Da die von mir bestimmte Konstante des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits nicht leicht feststellbar ist und vielleicht für

andere Zwecke einmal erwünscht sein könnte, lasse ich sie folgen: $d_4^{137} = 1{,}2579$.

Studium der Umesterung an dieser Reaktion: Nr. 22.

Nr. 7. o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit aus n-Propoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin.

Der bei der Einwirkung von n-Propoxy-phosphordichlorid auf Brenzcatechin entstehende kristallisierte Körper ist besonders eingehend untersucht worden; denn bei seinem Studium gelangte ich zu der Erkenntnis, in welcher Weise die Anschauungen von W. Broeker berichtigt werden müssen.

War es schon auffällig genug gewesen, daß Aryl- und Alkyl-phosphordichloride mitBrenzcatechin feste Verbindungen lieferten, deren Phosphorgehalt und Schmelzpunkte nahezu übereinstimmten, so bedeuteten Dichtebestimmungen an solchen im größeren Maßstab bereiteten Schmelzen eine außerordentliche Ueberraschung. Es zeigte sich nämlich, daß die einerseits aus Aethoxy-phosphordichlorid und andererseits aus Propoxy-phosphordichlorid gewonnenen kristallisierten Substanzen identisch sein müßten. Zahlreiche Analysen dieses nur schwierig rein zu erhaltenden und ungemein wasserempfindlichen Körpers ergaben, daß ihm die Formel $C_{12}H_9O_4P$ zukommt; auch erwies sich bald, daß es sich nur um das bereits von L. Anschütz und W. Broeker[27]) dargestellte o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit handeln konnte.

Aequimolekulare Mengen Propoxy-phosphordichlorid[28] (16,1 g) und Brenzcatechin (11 g) wurden in Benzol (30 ccm) nach der unter Nr. 1 b gegebenen Vorschrift umgesetzt und aufgearbeitet. Das von Lösungsmitteln befreite kristallisierte Reaktionsprodukt schmolz bei 113°–115° und zeigte in geschmolzenem Zustande die Dichte: $d_4^{137} = 1{,}2547$. Bei der Destillation unter vermindertem Druck geht der Körper als farbloses Oel vom Kp_{17} 155°–160° (Badtemperatur 170° bis 195°) über, das bald kristallinisch erstarrt. Die Mittelfraktion zeigte den Schmelzpunkt 116°–117°. Gegen Ende der

27) B. **61**, 1264 (1928).
28) Darstellung s. unter Nr. 5.

Destillation geht ein schwach gefärbtes, nicht mehr ganz einheitliches Produkt über. Destilliert man das auf der Nutsche mit Petroläther gewaschene und getrocknete o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (F. P. 107°—112°), so kann man deutlich beobachten, wie sich die den Kristallen anhaftenden letzten Spuren Lösungsmittel bei einer Oelbadtemperatur von 120°—140° verflüchtigen. Das reine o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit lieferte folgende Analysenwerte:

I. 0,1610 g Sbst.: 0,3454 g CO_2; 0,0504 g H_2O.[29])
II. 0,5905 g Sbst.: 1,2488 g CO_2; 0,1901 g H_2O.[30])
III. 0,0780 g Sbst.: 0,1666 g CO_2; 0,0255 g H_2O.[30])
IV. 0,1582 g Sbst.: 0,0694 g $Mg_2P_2O_7$.[29])
V. 0,2544 g Sbst.: 0,1142 g $Mg_2P_2O_7$.[29])
VI. 0,1520 g Sbst.: 0,0677 g $Mg_2P_2O_7$.[29])
VII. 0,1396 g Sbst.: 0,0621 g $Mg_2P_2O_7$.[29])
VIII. 0,1777 g Sbst.: 0,0797 g $Mg_2P_2O_7$.[30])
IX. 0,0992 g Sbst.: 0,0444 g $Mg_2P_2O_7$.[30])

$C_9H_{11}O_3P$.[31]) Ber.: C: 54,5; H: 5,6; P: 15,7.
$C_{12}H_9O_4P$.[32]) Ber.: C: 58,0; H: 3,7; P: 12,5.
Gef.: C: 58,5; H: 3,5; P: 12,2; 12,5;
57,7; 3,6; 12,4; 12,4;
58,3; 3,7; 12,5; 12,5.

Nr. 8. **o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit aus n-Butoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin.**

Aequimolekulare Mengen n-Butoxy-phosphordichlorid[33]) (17,5 g) und Brenzcatechin (11 g) wurden in Benzol (90 ccm) nach der unter Nr. 1 b gegebenen Vorschrift umgesetzt und aufgearbeitet. Das vom Lösungsmittel befreite kristallisierte Reaktionsprodukt schmolz bei 116°—117°. Die Ausbeute (5 g Rohprodukt) betrug etwa 40% d. Th.

I. 0,3174 g Sbst.: 0,1394 g $Mg_2P_2O_7$.[34])
II. 0,1209 g Sbst.: 0,0530 g $Mg_2P_2O_7$.[34])
III. 0,2230 g Sbst.: 0,1002 g $Mg_2P_2O_7$.
IV. 0,1662 g Sbst.: 0,0756 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{12}H_9O_4P$. Ber.: P: 12,5.
Gef: 12,2; 12,2; 12,5; 12,7.

29) Sbst. von Petroläther befreit, jedoch nicht destilliert.
30) Sbst. im Vakuum destilliert.
31) $C_8H_7 . OP(O_2)C_6H_4$.
32) $HO[1]C_6H_4[2]OP(O_2)C_6H_4$.
33) Darstellung s. unter Nr. 5.
34) Analysen vom Rohprodukt (F. P. 109°—110°).

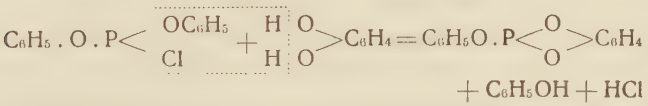
II. Aryl- und Alkyl-o-phenylen-phosphite.

Nr. 9. Phenyl-o-phenylen-phosphit aus Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin.

a) Angaben von W. Broeker.[35])

Das Phenyl-o-phenylen-phosphit glaubte Broeker in fester und in flüssiger Form erhalten zu haben. Daß die kristallisierte Verbindung tatsächlich o-Oxy-phenyl-o-phenylen-phosphit war, ist oben eingehend bewiesen worden.
Auch ein flüssiges Produkt, das W. Broeker als Phenyl-o-phenylen-phosphit ansprach, bestand nicht aus diesem Ester. Es ist das nicht wieder erstarrende Destillat des soeben erwähnten o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß diese äußerst wasserempfindliche Verbindung trotz ihres hohen Schmelzpunktes (117°) nach der Destillation nur dann wieder vollkommen erstarrt, wenn sie mit größter Sorgfalt vor zersetzenden Einflüssen geschützt wurde.

Das Phenyl-o-phenylen-phosphit hat W. Broeker erstmalig nach den Angaben seiner Dissertation[35]) auf einem Wege erhalten, auf dem es nicht zu erwarten war, nämlich aus Diphenoxyl-phosphormonochlorid und Brenzcatechin. Die Erklärung des Reaktionsverlaufes durch W. Broeker dürfte sich auf Grund meiner Erfahrungen wesentlich vereinfachen lassen, und zwar im Sinne folgender Gleichung:



Später hat W. Broeker das Phenyl-o-phenylen-phosphit auf folgendem Wege erhalten:

35) Inaug.-Diss. Marburg 1927, S. 16 f. u. 41 f. sowie spätere Aufzeichnungen; vgl. Fußnote 10.

Der Identitätsnachweis erfolgte durch Schwefeladdition, wie unter Nr. 20 näher ausgeführt ist.

Hier interessiert vor allem der Weg, den W. Broeker[36]) ursprünglich eingeschlagen hat, um Phenyl-o-phenylen-phosphit zu gewinnen:

$$C_6H_5 . O . P{<}^{Cl}_{Cl} + {}^{HO}_{HO}{>}C_6H_4 = C_6H_5 . O . P{<}^{O}_{O}{>}C_6H_4 + 2\,HCl$$

In der Tat wird die Verbindung im Sinne vorstehender Gleichung gebildet, nur hat sie W. Broeker zunächst nicht gefaßt, da die Mutterlaugen nicht aufgearbeitet wurden, die diesen Körper enthalten.

W. Broeker hat dies später nachgeholt. Seine Aufzeichnungen darüber gebe ich im Auszug wieder.

W. Broeker sagt in seiner Dissertation (S. 41, Z. 24 bis 27) „Beim Erkalten scheidet sich das o-Phenylen-phenylen-phosphit“ (tatsächlich war es o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit) „in Form nadelförmiger Kristalle ab, die durch Absaugen und Waschen mit Petroläther gereinigt werden“.

Die beim Absaugen erhaltene Mutterlauge hat der genannte Autor später von dem in ihr enthaltenen Benzol befreit und den Rückstand im Vakuum destilliert.

Er erhielt dabei folgende beiden Fraktionen.

Fraktion I: Kp_{10} 150° (Badtemp. 175°).
Fraktion II: Kp_{13} 210°–228° (über freier Flamme).

Fraktion I erkannte W. Broeker als Phenyl-o-phenylen-phosphit. Er beschreibt die neue Verbindung als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in Äther-Kohlensäure-Kältemischung zu einer glasigen Masse erstarrt. Diese verwandelt sich bei energischem Reiben mit einem Glasstabe in ein langfaseriges Kristallagregat, das bei +5° schmilzt. Gegen Luftfeuchtigkeit ist das Phosphit sehr empfindlich. Läßt man es länger offen stehen, so scheiden sich Kristalle von Brenzcatechin ab. Auch das durch die Hydrolyse entstandene Phenol läßt sich mit Hilfe von Brom nachweisen.

36) Inaug.-Diss. S. 41.

Bei höherer Temperatur lagert das Phenyl-o-phenylen-phosphit Schwefel an unter Bildung von Phenyl-o-phenylen-thiophosphat, $C_6H_4(O)_2P(:S)OC_6H_5$, wie unter Nr. 20 näher ausgeführt ist.

Fraktion II hat W. Broeker als Di-o-oxyphenyl-phenyl-phosphit, $C_6H_5(O[1]C_6H_4[2]OH)_2$ angesprochen. Nach meinen Versuchen liegt in ihr o-Phenylen-phosphit $(C_6H_4[1,2]O_2:)_3P_2$ vor (s. unter Nr. 23).

b) Eigene Versuche über die Bildung von Phenyl-o-phenylen-phosphit aus Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin.

Die Reaktionskomponenten wurden in äquimolekularen Mengen umgesetzt. Die nach Abnutschen des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits erhaltene Mutterlauge arbeitete ich, wie vorstehend beschrieben, nach den Angaben von W. Broeker auf, nur wurde das erhaltene Produkt gründlich durchfraktioniert. Hierbei ließen sich alle Verbindungen isolieren, die auf Grund theoretischer Erwägungen in dem Reaktionsgemisch anzunehmen waren, wie aus folgenden Schema zu ersehen ist:

Fraktion I.

Kp_{20} 75° – 140° (Badtemp. 120°—180°).

Fraktion I, 1: Kp_{15} 75°—85° (Badtemp. 110°—120°): C_6H_5OH [37])

Fraktion I, 2: Kp_{15} 90° – 105° (Badtemp. 120°—140°): $C_6H_5OPCl_2$ [38])

Fraktion II.

Kp_{20} 140°—180° (Badtemp. 180°—230°) bezw.

Kp_{15} 155° – 160° (Badtemp. 185° – 200°) bezw.

Kp_{12} 154° (Badtemp. 190°):

$$C_6H_5OP<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4.$$

---

37) Nachweis durch Geruch, F. P. (31°), Kp 178°—180° und die Bildung von Tribromphenol.

38) Unverbrauchtes Ausgangsmaterial. Nachweis von Cl nach Beilstein. Zersetzt sich mit Wasser unter Zischen. Hierauf ist die Anwesenheit von Phenol durch Brom feststellbar. Abwesenheit von Brenzcatechin (Bleiacetatprobe).

39) Fraktion II wurde durch weiteres Fraktionieren analysenrein erhalten, ohne daß nennenswerte Mengen Vor- oder Nachlauf aufgetreten wären.

Fraktion III.

Kp_{12} 220°—240° (über freier Flamme): $(C_6H_4[1, 2]O_2:)_3P_2$ [40]).

Von dem durch Fraktionierung nach vorstehendem Schema erhaltenen vier Verbindungen überwiegt das Phenyl-o-phenylen-phosphit bei weitem (ca $^3/_4$). Die Verseifungsprodukte dieser Verbindung lassen keinen Zweifel über ihre Natur und über ihre Verschiedenheit von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit, wodurch die Annahme Broekers, daß beide Substanzen gleich konstituiert seien, am augenfälligsten widerlegt werden kann.[41]) Denn wie sich leicht nachweisen läßt, wird erstere Verbindung zu Phosphorigsäure, Phenol und Brenzcatechin verseift, während letztere bei der Hydrolyse neben Phosphorigsäure nur Brenzcatechin liefert.[42])

Die Ausbeute an analysen-reinem Phenyl-o-phenylen-phosphit (Kp_{12} 154° [Badtemp. 190°]) beträgt etwa 35% der Menge, die sich bei Umwandlung des gesamten Phenoxyl-phosphordichlorids in Phenyl-o-phenylen-phosphit hätte bilden können.

0,2543 g Sbst.: 0,1214 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_3P$. Ber.: P: 13,4.
Gef.: 13,3.

Nr. 10. **o-Tolyl-o-phenylen-Phosphit.**

$$o-CH_3 . C_6H_4 . O . P<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4$$

Umsetzung äquimolekularer Mengen o-Kresyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin nach Nr. 2. Aufarbeitung des Ansatzes nach Abnutschen des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits, wie unter Nr. 9 angegeben. Die Vakuumdestillation liefert folgende Fraktionen:

---

40) Nach Hydrolyse Anwesenheit von H_3PO_3 (Reduktionswirkung) und Benzcatechin (Bleiacetatprobe), Abwesenheit von Phenol (Bromprobe). Analytische Belege unter Nr. 23.

41) Vgl. Fußnote 10.

42) Nachweis der Verseifungsprodukte wie in Anm. 40 angegeben. Phenol und Brenzcatechin lassen sich nebeneinander recht gut identifizieren, wenn auch das Brenzcatechin durch Brom schnell zu dunkelgefärbten Substanzen oxydiert wird.

Fraktion I.

Kp_{15} 80° - 140° (Badtemp. 120° – 180°).

Fraktion I, 1: Kp_{15} 80°—90° (Badtemp. 120°—130°):
o-CH_3 . C_6H_4 . OH.

Fraktion I, 2: Kp_{15} 95°—110° (Badtemp. 130°—150°):
o-CH_3 . C_6H_4 . $OPCl_3$

Fraktion II.

Kp_{15} 140°—180° (Badtemp. 180°—230°) bezw.
Kp_{13} 159° –160° (Badtemp. 190°—195°):

Rückstand (Spuren)
$(C_6H_4[1,2]O_2:)_3P_2$.

In Aussehen und Eigenschaften entspricht das o-Kresyl-o-phenylen-phosphit dem oben beschriebenen Phenyl-o-phenylen-phosphit (Nr. 9).

I. 0,1346 g Sbst.: 0,3116 g CO_2; 0,0549 g H_2O.[43])
II. 0,1125 g Sbst.: 0,2617 g CO_2; 0,0457 g H_2O.
$C_{13}H_{11}O_3P$. Ber.: C: 63,4; H: 4,5.
Gef.: I. 63,1; 4,6.
II. 63,4; 4,6.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

K = 5100, P = 15,8315 g, I p = 0,2670 g, △ = 0,341°.
II p = 0,5062 g, △ = 0,657°.
$C_{13}H_{11}O_3P$. Ber.: M: 246.
Gef.: M: 252, 248.

Nr. 11. m-Tolyl-o-phenylen-phosphit.

Umsetzung äquimolekularer Mengen m-Kresyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin nach Nr. 3. Aufarbeitung des Umsatzes nach Abnutschen des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits wie unter Nr. 9 angegeben. Die Vakuumdestillation liefert folgende Fraktionen:

43) Analyse von Herrn stud. chem. K. Dietrich.

Fraktion I (wenig).

Kp_{15} 80°—140° (Badtemp. 120°–180°).

Fraktion I, 1: Kp_{15} 80°—90° (Badtemp. 120°–130°): m-CH_3 . C_6H_4OH.

Fraktion I, 2: Kp_{15} 95°—110° (Badtemp. 130°—150°): m-$CH_3C_6H_4$. $OPCl_2$.

Fraktion II.

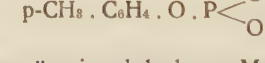
Kp_{15} 140°—180° (Badtemp. 180°—230°) bezw.
Kp_{12} 158°—163° (Badtemp. 200°—210°) bezw.
Kp_{11} 158°—159° (Badtemp. 200°).

Rückstand (Spuren)
$(C_6H_4[1, 2]O_2:)_8P_2$

In Aussehen und Eigenschaften entspricht das m-Kresyl-o-phenylen-phosphit dem oben beschriebenen Phenyl-o-phenylen-phosphit. (Nr. 9).

I. 0,2700 g Sbst.: 0,1242 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,1733 g Sbst.: 0,0795 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{13}H_{11}O_3P$. Ber.: P: 12,6.
Gef.: 12,8; 12,8.

Nr. 12. **p-Tolyl-o-phenylen-phosphit.**



Umsetzung äquimolekularer Mengen p-Kresyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin nach Nr. 4. Aufarbeitung des Ansatzes nach Abnutschen des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits, wie unter Nr. 9 angegeben. Aus 40 g p-Kresyl-phosphordichlorid erhielt ich neben p-Kresol und (unverbrauchtem) p-Kresyl-phosphordichlorid 30 g reines p-Tolyl-o-phenylen-phosphit vom Kp_{12} 164° (200°—205°). Die Ausbeute betrug mithin etwa 65 % der Menge, die sich bei der Umwandlung des gesamten p-Kresyl-phosphordichlorids in p Kresyl-o-phenylen-phosphit hätte bilden können.

I. 0,1112 g Sbst.: 0,2581 g CO_2; 0,0457 g H_2O.
II. 0,1475 g Sbst.: 0,3405 g CO_2; 0,0614 g H_2O.
III. 0,1300 g Sbst.: 0,0580 g $Mg_2P_2O_7$.
IV. 0,1947 g Sbst.: 0,0884 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{13}H_{11}O_3P$. Ber.: C: 63,4; H: 4,5; P: 12,6.
Gef.: I. 63,3; 4,6; —
II. 63,0; 4,7; —
III. — — 12,4.
IV. — — 12,7.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

K = 5100, P = 16,5086 g, I p = 0,0542 g, △ = 0,083°.
II p = 0,1702 g, △ = 0,237°.
III p = 0,2749 g, △ = 0,367°.
IV p = 0,3449 g, △ = 0,455°.

$C_{13}H_{11}O_3P$. Ber.: M: 246.
Gef.: M: 202, 222, 231, 234.

Das p-Tolyl-o-phenylen erstarrt beim Abkühlen in Aether-Kohlensäure auf —75° zu einer spröden glasigen Masse. Reibt man die Oberfläche mit einem Glasstab, so bilden sich Kristallisationszentren von radial angeordneten Nadeln, die sich beim Erwärmen des Gefäßes mit der Hand durch die ganze zähflüssige Masse ausbreiten. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 25°. Ich kristallisierte aus Petroläther um und erhielt so das p-Tolyl-o-phenylen-phosphit vom Erstarrungspunkt 25,2°. Die Kristalle sind nicht so wasserempfindlich wie das bei 117°—118° schmelzende o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit. Ein Mischschmelzpunkt der beiden Phosphite liegt bei 85°.

Nr. 13. **Methyl-o-phenylen-phosphit.**

$$CH_3 . O . P<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4.$$

Umsetzungen äquimolekularer Mengen von Methoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin nach Nr. 5. Aufarbeitung des Ansatzes nach Abnutschen des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits, wie unter Nr. 9 angegeben. Ohne Vorlauf geht bei der Vakuumdestillation zunächst das Methyl-o-phenylen-phosphit als wasserklare stark lichtbrechende Flüssigkeit über,

die etwas leichter beweglich ist als die Aryl-o-phenylen-phosphite und in reinem Zustande unter 15 mm Druck bei 76°—77° (Badtemp. 100°—105°) siedet. Neben Methyl-o-phenylen-phosphit entsteht in etwa gleicher Menge o-phenylen-phosphit (Näheres s. unter Nr. 23). Erstere Verbindung lieferte bei einer Phosphorbestimmung folgende Zahlen:

0,1101 g. Sbst.: 0,0718 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_7H_7O_3P$. Ber.: P: 18,2.
Gef.: 18,2.

Nr. 14. **Aethyl-o-phenylen-phosphit.**

$$C_2H_5 . O . P<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4.$$

Umsetzung äquimolekularer Mengen Aethoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin nach Nr. 6. Aufarbeitung des Ansatzes nach Abnutschen des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits wie unter Nr. 9 angegeben. Bei der Vakuumdestillation erhält man das Aethyl-o-phenylen-phosphit in etwa 50 % der Menge, die bei der Umwandlung des gesamten Aethoxy-phosphordichlorides in diese Verbindung hätte entstehen können.

Das Aethyl-o-phenylen-phosphit zeigt den Kp_{11} 83° bis 84° (Badtemp. 105°). Bei einer Phosphorbestimmung lieferte es folgende Werte:

0,1635 g Sbst.: 0,0970 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_8H_9O_3P$. Ber.: P: 16,8.
Gef.: 16,5.

Vgl. Nr. 6 und Nr. 22.

Nr. 15. **n-Propyl-o-phenylen-phosphit.**

$$n\text{-}C_3H_7 . O . P<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4.$$

Umsetzung äquimolekularer Mengen n-Propoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin nach Nr. 7. Aufarbeitung des Ansatzes nach Abnutschen des o-Oxyphenyl-o-phenylen-

phosphits wie unter Nr. 9 angegeben. Das bei der Vakuumdestillation erhaltene n-Propyl-o-phenylen-phosphit zeigte den Kp_{13} 100°—102° (Badtemp. 135°—140°).

0,1913 g Sbst.: 0,1068 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_9H_{11}O_3P$. Ber.: P: 15,7.
Gef.: 15,6.

Nr. 16. **n-Butyl-o-phenylen-phosphit.**

$$n\text{-}C_4H_9 . O . P\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{matrix}C_6H_4.$$

Umsetzung äquimolekularer Mengen n-Butoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin nach Nr. 8. Aufarbeitung des Ansatzes nach Abnutschen des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits, wie unter Nr. 9 angegeben. Das bei der Vakuumdestillation erhaltene n-Butyl-o-phenylen-phosphit zeigt den Kp_{12} 116°—117° (Badtemp. 150°).

0,1800 g Sbst.: 0,0917 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{10}H_{13}O_3P$. Ber.: P: 14,2.
Gef.: 14,2.

III. Experimentelle Aufklärung der studierten Umesterungsvorgänge.

Nr. 17. **Identifizierung des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits.**

Um festzustellen, daß der bei der Einwirkung von Aryl- und Alkyl-o-phenylen-phosphiten auf Brenzcatechin entstehende kristallisierte Körper wirklich o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit ist, stellte ich diese Verbindung auf anderem Wege zum Vergleich dar. Hierzu bediente ich mich der Umsetzung, bei der L. Anschütz und W. Broeker[44]) diese Substanz zum ersten Mal erhalten haben, nämlich der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin.

Die zu vergleichenden Präparate wurden durch einviertelstündiges Erhitzen im Vakuum auf 125° von anhaftenden Lösungsmitteln befreit. Sie schmolzen hierauf für sich und miteinander gemischt bei 109°—111°.

44) B. **61**, 1264 (1928).

Nr. 18. **Methylierung des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits.**

Wie im theoretischen Teil erwähnt, haben L. Anschütz und W. Broeker (l. c.) die freie OH-Gruppe des o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits durch Acetylierung nachgewiesen. Ich habe ihre Anwesenheit durch Methylierung mit Diazomethan sichergestellt.

15 g o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit, dargestellt nach Nr. 6, löste ich in einem Gemisch von 30 ccm trockenem Benzol und ebensoviel absolutem Aether auf. Durch diese in einer Waschflasche befindliche Lösung leitete ich unter Kühlung mit Eiswasser gleichzeitig mit Stickstoff die äquimolekulare Menge (2,5 g) Diazomethan.[45]) Hierbei setzt die Methylierung sofort ein, wie man daran erkennt, daß die gelbe Farbe des Diazomethans verschwindet, sobald der Gasstrom in die Waschflasche eintritt. Auch kann man gut beobachten, wie das eingeleitete Gasgemisch sich mit der vorgelegten Flüssigkeit unter Bildung feiner Stickstoffbläschen umsetzt. Sobald die Methyliesung beendet ist, färbt sich die Lösung durch überschüssiges Diazomethan intensiv gelb. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde das entstandene (flüssige) Methylierungsprodukt der Vakuumdestillation unterworfen, wobei es sich größtenteils zersetzte. Es würde sich empfehlen, bei einer Wiederholung des Versuchs das Reaktionsprodukt durch Hochvakuumdestillation zu reinigen.

Nr. 19. **Phenyl-o-phenylen-phosphit aus Brenzcatechyl-phosphormonochlorid und Phenol.**

Angaben von W. Broeker[46]).

Diese eindeutige Synthese des Phenyl-o-phenylen-phosphits wurde ausgeführt, um festzustellen, ob sie die „feste oder flüssige Form dieses Körpers“ liefert. Der Versuch ist deshalb von Interesse, weil er die weniger durchsichtigen Darstellungsweisen des Phenyl-o-phenylen-phosphits sichert.

45) Aus Nitrosomethyl-urethan und Natriumglykolat.
46) Vgl. Fußnote 10.

W. Broeker hat Brenzcatechyl-phosphormonochlorid und Phenol in äquimolekularen Mengen ohne Lösungsmittel umgesetzt. Die Reaktion setzt schon bei Zimmertemperatur ein und wird auf dem Wasserbad beendigt. Das Reaktionsprodukt ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Kp_{10} 150° (170°). Sie ist mit dem aus Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin nach Nr. 9 gewonnenen Phenyl-o-phenylen-phosphit identisch, wie aus der Addition von Schwefel hervorgeht (s. Nr. 20).

Nr. 20. **Anlagerung von Schwefel an Phosphorigsäureester.**

a) Phenyl-o-phenylen-thiophosphat,

$$C_6H_5 . O . P(:S)\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!C_6H_5.$$

α) Angaben von W. Broeker.

Daß Phenyl-o-Phenylen-phosphit bei höherer Temperatur Schwefel anlagert, hat bereits W. Broeker festgestellt. Er erhitzte zu diesem Zweck das Phosphit[47]) (7 g) mit der äquimolekularen Menge (1 g) Schwefel unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit 20 Minuten auf 185°. Das hierbei erhaltene gelbliche Oel wurde im Vakuum destilliert; es hatte den Kp_{10} 186° (Badtemp. 215°). Beim Abkühlen mit Eiskochsalz-Kältemischung erfolgte Kristallisation. Die Verbindung schmolz nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 70°.

0,0851 g Sbst.: 0,0357 g $Mg_2P_2O_7$; 0,0770 g $BaSO_4$.
$C_{12}H_9O_3SP$. Ber.: P: 11,8; S: 12,1.
Gef.: 11,7; 12,4.

Molekulargewichtsbestimmung (in Kampfer nach Rast):

K = 40 000, I. P = 0,1094 g, p = 0,0075 g, △ = 10,5°.
II. P = 0,1066 g, p = 0,0111 g, △ = 15,7°.
$C_{12}H_9O_3SP$. Ber.: M: 264.
Gef.: M: 261, 265.

In gleicher Weise hat W. Broeker das aus Brenzcatechyl-phosphormonochlorid und Phenol dargestellte Phenyl-o-phenylen-phosphit behandelt und dabei ein Schwefeladdi-

47) Dargestellt aus Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin nach Nr. 9.

tionsprodukt erhalten, das bei 68°—69° schmolz. Er schloß hierauf auf die Identität der beiden hier besprochenen Präparate von Phenyl-o-phenylen-phosphit.

β) Eigene Versuche.

Die vorstehenden Angaben Broekers kann ich im wesentlichen bestätigen. Zum wenigsten habe ich aus Phenoxylphosphordichlorid und Brenzcatechin erhaltenes Phenyl-o-phenylen-phosphit bei höherer Temperatur (180°—190°) mit Schwefel behandelt. Das erhaltene Reaktionsprodukt, das stark nach Schwefelwasserstoff riecht, wurde mit einer Eiskochsalz-Kältemischung zum Erstarren gebracht und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äther analysenrein erhalten.

0,1750 g Sbst.: 0,0747 g $Mg_2P_2O_7$; 0,1582 g $BaSO_4$.
$C_{12}H_9O_3SP$. Ber.: P: 11,8; S: 12,1.
Gef.: 11,9; 12,4.

Das Phenyl-o-phenylen-thiophosphat bildet weiße Kristalle, die gegen Luftfeuchtigkeit ziemlich beständig sind. Die Verbindung schmilzt bei 71°—72°, sie ist leicht löslich in Xylol und Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther.

b) o-Tolyl-o-phenylen-thiophosphat.

$$o\text{-}CH_3 . C_6H_4 . O . P(:S)<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4.$$

Darstellung analog der unter Nr. 20a gegebenen Vorschrift. Aus o-Tolyl-o-phenylen-phosphit (10 g) und Schwefel (1,3 g). Das Reaktionsprodukt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Kp_{14} 197°—200°. (Badtemp. 230°—240°). Fp. nach dem Umkristallisieren aus Äther 87°—88°.

0,1160 g Sbst.: 0,0479 g $Mg_2P_2O_7$; 0,1016 g $BaSO_4$.
$C_{13}H_{11}O_3SP$. Ber.: P: 11,2; S: 11,5.
Gef.: 11,5; 12,0.

c) p-Tolyl-o-phenylen-thiophosphat.

$$p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . O . P(:S)<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_4.$$

Darstellung analog der unter Nr. 20a gegebenen Vorschrift aus p-Tolyl-o-phenylen-phosphit und Schwefel. Kp_{12} 206°—208° (Badtemp. 240°). Fp. aus Aether 71°—72°.

I. 0,1836 g Sbst.: 0,0724 g $Mg_2P_2O_7$; 0,1592 g $BaSO_4$.
II. 0,1360 g Sbst.: 0,1174 g $BaSO_4$.
$C_{13}H_{11}O_3SP$. Ber.: P: 11,2; S: 11,5.
Gef.: 11,0; 11,9; 11,8.

d) o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit und Schwefel.

α) Angaben von W. Broeker.

Aus den Aufzeichnungen Broekers geht hervor, daß die Anlagerung von Schwefel an o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit nur gelingt, wenn der Ester als Rohprodukt vorliegt. Letzteres war durch Umsetzung von Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin ohne Zugabe eines Lösungsmittels gewonnen. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde keinerlei Reinigung unterworfen, enthielt mithin mehr Phenyl-o-phenylen-phosphit als o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit. Das bei der Schwefeladdition erhaltene Produkt schmolz bei 70° wie das aus reinem Phenyl-o-phenylen-phosphit (vgl. Nr. 20 a) dargestellte Thiophosphat. W. Broeker bestärkte dieses Ergebnis in dem Glauben an die vermeintlichen neuartigen Isomerieerscheinungen bei Phosphorigsäureestern.

β) Eigene Versuche.

Die Beobachtung W. Broekers, daß reines o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit keinen Schwefel anlagert, kann ich durchaus bestätigen. Ich erhitzte das Phosphit sowohl mit der äquimolekularen wie auch mit der diäquimolekularen Menge Schwefel vergeblich bis zu einer Stunde auf 200°. Auch bei einer sodann vorgenommenen Vakuumdestillation fand keine Vereinigung der Komponenten statt.

Nr. 21. **Asymmetrisches Phenyl-o-phenylen-phosphit.**

$$C_6H_5 . P(:O)\begin{<}O\\O\end{>}C_6H_4.$$

Angaben von W. Broeker.

Phenyl-phosphordichlorid[48]) wurde durch Addition von Chlor in das Phenyl-phosphortetrachlorid und dieses durch Einwirkung von Schwefeldioxyd in das Phenyl-phosphoroxychlorid umgewandelt. 19, 5 g des so erhaltenen Phenylphosphoroxychlorids versetzte W. Broeker mit 11 g Brenzcatechin. Nach 3/4-stündigem Erhitzen im Sandbad auf 160°—180° bildete sich ein dickflüssiges Oel, das der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wurde; Kp_9 206° (Badetemp. 232°). Hierauf ging es nach einiger Zeit in kristallisierten Zustand über[49]). Fp. 124°—125°:

I. 0,0916 g Sbst.: 0,0442 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,1295 g Sbst.: 0,0614 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_{12}H_9O_3P$. Ber.: P: 13,4.
Gef.: 14,4; 13,2.

Molekulargewichtsbestimmung (in Kampfer nach Rast):

K = 40 000, I P = 0,1104 g, p = 0,0690 g, = 14,5°.
II P = 0,1433 g, p = 0,0190 g, = 22,0°.
$C_{12}H_9O_3P$. Ber.: M: 232.
Gef.: M: 240; 241.

Nr. 22. **Studium der Umesterung von Alkyl-o-phenylenphosphiten durch Brenzcatechin**[50]).

Die Bildung von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit bei der Umesterung von Brenzcatechin mit Aroxyl- und Alkoxylphosphordichloriden ist bisher im Sinne folgenden Schemas erklärt worden:

$R.O.PCl_2 + (HO)_2C_6H_4 = R.O.P(O_2)C_6H_4 + 2\,HCl.$
$R.O.P(O_2)C_6H_4 + (HO)_2C_6H_4 = HO.C_6H_4.O.P.(O_2)C_6H_4 + ROH.$

Ist diese Erklärung richtig, so muß man erwarten, den bei der Umesterung in Freiheit gesetzten Alkohol (ROH) nachweisen zu können. Wie unter Nr. 9b, 10, 11 und 12 näher ausgeführt ist, entstehen bei der Umsetzung von Aroxylphosphordichloriden mit Brenzcatechin in der Tat stets die

48) Darstellung aus C_6H_6, PCl_3 und $AlCl_3$ nach Michaelis A. **293**, 198 (1896).
49) Anreiben der Kristalle mit Benzol erleichtert diese Umwandlung.
50) Vgl. hierzu die Arbeit von T. Milobedzki u. K. Szulgin, Chemik Polski **15**, 66 (1917); C. **1918**, I, 914.

zugehörigen Phenole. Bei der Anwendung von Alkoxylphosphordichloriden ließen sich jedoch die zu erwartenden Alkohole nicht fassen. Als ich dieser zunächst unverständlichen Beobachtung weiter nachging, stellte sich heraus, daß der bei der Umesterung in großen Mengen auftretende Chlorwasserstoff die primär entstandenen Alkohole in Alkylchloride verwandelt. In dem von mir untersuchten Falle hatte sich Aethylchlorid gebildet, das infolge seines niedrigen Siedepunktes (12°) durch den Kühler entweichen und sich so zunächst der Feststellung entziehen konnte. Nach entsprechender Änderung der Apparatur ließ es sich leicht festhalten. Zur völligen Sicherstellung der durch obiges Schema wiedergegebenen Auffassung blieb mithin nicht mehr viel zu tun.

Daß sich der durch die erste Gleichung dargestellte Vorgang wirklich abspielt, beweist das in großen Mengen bei der Reaktion auftretende Aryl- bezw. Alkyl-o-phenylenphosphit. Es erschien lediglich wünschenswert festzustellen, ob die als zweite Phase angenommene Umesterung sich auch losgelöst von der ersten Reaktionsstufe vollzieht. Dabei war zu berücksichtigen, daß der bei der ersten Phase auftretende Chlorwasserstoff möglicherweise den Umesterungsvorgang katalysiert. In der Tat konnte ich feststellen, daß sowohl Aethyl- wie n-Propyl-o-phenylen-phosphit bei Abwesenheit von Salzsäuregas mit Brenzcatechin nicht merklich reagiert. Ist jedoch Chlorwasserstoff zugegen, so verläuft die erwartete Umesterung recht glatt. In welcher Weise die beiden Versuche ausgeführt wurden, die für die hier besprochene Frage am wichtigsten sind, ist aus dem Folgenden zu ersehen. Ich halte mich bei der Beschreibung an die Ausführungsform, welche ich diesem Versuch zuletzt auf Grund von mancherlei Erfahrungen gegeben habe.

a) Umsetzung von Aethoxy-phosphordichlorid und Brenzcatechin (vgl. Nr. 6 und 14).

Die Umsetzung der oben genannten Komponenten war bisher stets in Benzol erfolgt. Als der bei dieser Reaktion zu erwartende Alkohol gefaßt werden sollte, arbeitete ich

ohne Lösungsmittel. Nachdem diese Maßnahme jedoch nicht zum Ziele führte, wurde an die Apparatur eine mit Aether-kohlensäuremischung gekühlte Vorlage[51]) angeschlossen. In dieser sammelte sich eine Flüssigkeit, die absiedete, bevor sie Zimmertemperatur angenommen hatte. Wie ich bald erkannte und dann streng bewies, bestand diese Flüssigkeit aus Aethylchlorid, in dem sich große Mengen Chlorwasserstoff gelöst hatten.

An einem größeren Ansatz äquimolekularer Mengen Aethoxyphosphordichlorid (44 g) und Brenzcatechin (33 g) verfolgte ich die Umsetzung beider Verbindungen bis in alle Einzelheiten. Hierbei gelang es leicht folgende Substanzen zu fassen:

1. o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit, dessen Abscheidung in kristallisierter Form das ganze Reaktionsgemisch nach dem Erkalten erstarren läßt.

   Aus der Mutterlauge dieser Verbindung (und der petrolätherischen Waschflüssigkeit) erhält man durch Vakuumdestillation:
2. Aethyl-o-phenylen-phosphit, Hauptprodukt der Reaktion; Kp_{15} 75°—110° (Badtemp. 105°—140°);
3. o-Phenylen-phosphit in reichlichen Mengen. Kp_{11} oberhalb 200° (über freier Flamme) unter partieller Zersetzung. $Kp_{0,2}$ 180°—181° (Badtemp. 230° bis 232°) vgl. Nr. 23.

   Aus den bei der Reaktion entstandenen und durch Äther-Kohlensäure-Kältemischung kondensierten Dämpfen erhielt ich:
4. Aethylchlorid, das bei 12° absiedet. Näheres weiter unten.
5. Aethoxy-phosphordichlorid. Spuren unveränderten Ausgangsmaterials, die von dem Aethylchlorid in das Kondensationsgefäß mitgerissen wurden und beim Verdunsten zurückgelassen werden.
6. Chlorwasserstoff, in den Abgasen der Reaktion sowie gelöst in Aethylchlorid

51) Wie sie bei Hochvakuumdestillationen zur Aufnahme des Silicagels verwendet wird; vgl. B. 59, 1793 (1926).

Reinigung und Untersuchung des durch Kondensation erhaltenen Aethylchlorids.

Zur Befreiung des Aethylchlorids von Chlorwasserstoff läßt man das durch Aether-Kohlensäure-Mischung erhaltene Kondensat eine Temperatur annehmen, die einige Grade unter dem Siedepunkt des Aethylchlorids (12°) liegt. Aus diesem entweichen hierbei große Mengen Salzsäuregas. Nunmehr treibt man das Aethylchlorid in eine neue mit Eiskochsalzmischung gekühlte Vorlage. Das so erhaltene Kondensat enthält nur noch wenig Chlorwasserstoff, der restlos beseitigt wird, wenn man nochmals durch ein Rohr hindurchdestilliert, welches Calciumoxyd enthält.

Das erhaltene Aethylchlorid war analysenrein, wie folgende Chlorbestimmung nach Carius[52]) zeigt:

0,2038 g Sbst.: 0,4556 g AgCl
C_2H_5Cl. Ber.: Cl 55,3.
Gef.: 55,3.

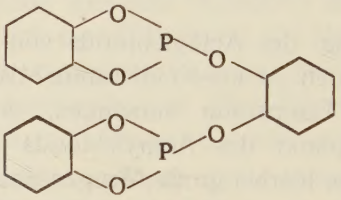
b) Umsetzung von Aethyl-o-phenylen-phosphit mit Brenzcatechin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff.

Während, wie bereits erwähnt, Aethyl-o-phenylen-phosphit und Brenzcatechin auch bei höherer Temperatur (etwa 150°) nicht miteinander reagieren, erfolgt beim Einleiten von (absolut wasserfreiem) Chlorwasserstoff Umesterung, wie an dem Auftreten von Aethylchlorid bald zu ersehen ist. Nach vierstündiger Reaktionsdauer wurde aufgearbeitet, wobei alle unter a) aufgeführten Produkte in gleicher Weise isoliert werden konnten (außer dem dort in Spuren festgehaltenen Ausgangskörper Aethoxy-phosphordichlorid, dessen Bildung bei vorliegendem Versuch kaum möglich war).

---

52) Die Analysensubstanz brachte ich mit Aether-Kohlensäure gekühlt in Ampullen, die hierauf sofort zugeschmolzen wurden.

Nr. 23. **o-Phenylen-phosphit aus Aroxyl- oder Alkoxyl-phosphordichloriden und Brenzcatechin.**



Das o-Phenylen-phosphit haben früher W. Knauer[53]), ein Schüler von Michaelis, sowie R. Anschütz und W. Posth[54]), in neuerer Zeit L. Anschütz und W. Broeker[55]) erhalten. Aus Aroxyl- oder Alkoxyl-phosphordichloriden und Brenzcatechin bildet sich das o-Phenylen-phosphit durch einen doppelten Umesterungsvorgang, wie dies im theoretischen Teil dieser Arbeit näher ausgeführt ist. Dabei liefern die aromatischen Chloride wesentlich schlechtere Ausbeuten als die aliphatischen. In allen Fällen bleibt das o-Phenylen-phosphit bei der Vakuumdestillation als letzte Fraktion zurück, die nur im Hochvakuum völlig unzersetzt flüchtig ist. $Kp_{0,2}$ 180°—181° (Badtemp. 230–232). Obwohl das o-Phenylen-phosphit gegen Luftfeuchtigkeit bei längerem Stehen empfindlich ist, läßt es sich durch überschüßiges Wasser schwer verseifen, wie bereits Knauer beobachtet hat.

I. 0,1637 g Sbst.: 0,3358 g CO_2; 0,0441 g H_2O.
II. 0,2061 g Sbst.: 0,4176 g CO_2; 0,0590 g H_2O.
III. 0,2214 g Sbst.: 0,1289 g $Mg_2P_2O_7$.
IV. 0,2364 g Sbst.: 0,1375 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{18}H_{12}O_6P_2$. Ber.:	C: 56,0;	H: 3,1;	P: 16,1.
Gef.:	I.	55,9;	3,0;	—
	II.	55,3;	3,2;	—
	III.	—	—	16,2.
	IV.	—	—	16,2.

53) B. **27**, 2570 (1894).
54) B. **27**, 2751 (1894).
55) B. **61**, 1264 (1928).

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg im S. S. 1927 begonnen und Ende des S. S. 1929 abgeschlossen.

Herrn Privatdozenten Dr. Ludwig Anschütz, unter dessen Leitung diese Untersuchungen ausgeführt wurden, bin ich für immer interessierte Unterstützung und Anteilnahme zu größtem Dank verpflichtet.

Ferner sei es mir gestattet, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers, ebenso Herrn Prof. Dr. H. Meerwein für das gütige Interesse an meiner Arbeit meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hans Walbrecht, Sohn des Landwirts Johannes Walbrecht und seiner Ehefrau Katharina, geb. Ebert, wurde am 24. Januar 1902 zu Fronhausen geboren. Ich bin protestantischer Konfession und besitze die preußische Staatsangehörigkeit.

Von Ostern 1908 bis Ostern 1913 besuchte ich die Volksschule zu Fronhausen, von da ab die Oberrealschule zu Gießen, die ich Ostern 1922 mit dem Reifezeugnis verließ. Von S. S. 1922 bis W. S. 1924 studierte ich in Gießen, von da ab in Marburg Chemie. Das erste Verbandsexamen bestand ich am 9. Mai 1924, das zweite am 24. Mai 1927. Das Rigorosum bestand ich am 26. Februar 1930. Seitdem bin ich als Notgemeinschaftstipentiat bei Herrn Prof. Dr. L. Anschütz an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn (Tschsl.) tätig.

Meine akademischen Lehrer waren

in Giessen: Elbs, Brand, Meigen und König.

in Marburg: Anschütz, v. Auwers, Baars, Krollpfeiffer, Meerwein, Reißert, Strecker, Thiel, Weigel, Wittig und Ziegler.

Ihnen allen bin ich zu Dank verpflichtet.